

Química, sociedad y ambiente: el empleo de la luz para la destrucción de contaminantes

JORGE LUIS LOPEZ

Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas, Especialidad Química, Universidad Nacional de La Plata (UNLP). Profesor de Química Analítica I, y de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Miembro del agrupamiento técnico profesional, en la Dirección de Planificación, Control y Preservación de los Recursos Hídricos, a cargo de la planta depuradora de los efluentes líquidos del Laboratorio Central de la Autoridad del Agua de la Provincia de Buenos Aires.

ALBERTO LUIS CAPPARELLI

Doctor en Ciencias Químicas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP). Profesor de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Investigador del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Responsable por Argentina de la Comisión de Apoyo al Desarrollo Científico y Tecnológico de la RECyT-MERCOSUR. Fue titular de proyectos financiados por CONICET, ANPCyT, Fundación Antorchas y de cooperación internacional con grupos de investigación en Alemania, en Italia y en Uruguay y miembro de comisiones asesoras en el CONICET, CICPBA, CONEAU. Consultor del programa FOMEC/SPU en su etapa de implementación. Fue vicedirector del INIFTA-UNLP-CONICET (2003 - 2009). Es autor de más de ochenta trabajos de investigación en el campo de la cinética y fotoquímica en solución en revistas con arbitraje internacional y de un centenar de comunicaciones en congresos y reuniones científicas.

Los requerimientos de la sociedad y de los procesos productivos conducen a la síntesis de nuevos compuestos químicos, para muchos de los cuales no se conoce su impacto directo así como las posibles transformaciones que puedan experimentar una vez volcados al ambiente. La evaluación del impacto siempre ha estado desfasada en el tiempo, a veces por décadas, si se le compara con la velocidad a la que se producen, ingresan y adaptan tanto a la vida diaria como a la actividad productiva en todas sus modalidades y facetas.

La Química es una ciencia central. La sociedad moderna se ha visto en muchos aspectos beneficiada por los desarrollos alcanzados en este campo. A pesar de la inmensa importancia de la Química para la sociedad y su desarrollo, su imagen en el ámbito social va acompañada con la preocupación pública de la degradación ambiental, alimentada por especulaciones e informaciones sensacionalistas y aun mala información que han contribuido a ensombrecer su imagen tanto a nivel local como internacional¹ sumado a la enseñanza inadecuada de la disciplina en niveles preuniversitarios.

La incorporación de procesos modernos ecocompatibles o amigables con el ambiente, así como nuevas tecnologías de remediación es en sí mismo un desafío constante para la actividad científica básica y aplicada. En el campo de la química se están generando nuevas áreas de desarrollo, que se integran a la *Química verde* o *Química sustentable*². Estos avances impactan en la tecnología, que comienzan a acuñar el término de “*Tecnologías verdes*”.

La química y la fisicoquímica han contribuido a introducir cambios en procedimientos y tecnologías asociadas con esta ciencia. Así, se pueden mencionar, entre otros, nuevas vías de síntesis, incluso para productos tradicionales, desarrollo de nuevos solventes y medios de reacción en condiciones supercríticas, reacciones en medios iónicos, sustitución creciente de reactivos peligrosos (empleo de ácidos sólidos en lugar de ácidos líquidos altamente corrosivos), empleo de los subproductos de reacción como materia prima en otros procesos tecnológicos, disminución y reducción de residuos generados, procedimientos y tecnologías modernas para la eliminación de contaminantes en aguas, suelos y aire, etcétera. La relevancia de estos estudios se pone de relieve por la permanente organización de congresos y eventos especiales que apoya la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), tal como puede consultarte en el sitio de este organismo (www.iupac.org).

El tratamiento de aguas residuales y de gases en general es un aspecto importante en la química, fisicoquímica y tecnologías asociadas.³ Como consecuencia del deterioro progresivo del ambiente, en el campo de la química con base fisicoquímica, se están desarrollando procedimientos ecocompatibles para impulsar tecnologías sostenibles y amigables con el medio ambiente.

Las aguas contaminadas pueden ser eficientemente tratadas en plantas biológicas convencionales. Sin embargo, existen contaminantes que son refractarios a los tratamientos biológicos como así también a los tratamientos normales de oxidación o son cinéticamente lentos o resultan ser altamente tóxicos para los tratamientos biológicos convencionales.

¹ Clark, J. (1999). “Forum”. *Journal of Green Chemistry*, 1(1), 1-2.

² Nudelman, N. (ed.) (2004). *Química Sustentable*. Santa Fe: UNL.

³ Doré, M. (1989). *Chimie des Oxydants, Traitement des eaux*. París: TEC & DOC.

Desde hace unos años, se han incorporado procedimientos basados en el empleo de la radiación electromagnética para promover la fotodegradación en el tratamiento de contaminantes refractarios. Estos procedimientos se conocen en la literatura como *Procesos de Oxidación Avanzados* (AOP, en inglés)⁴, algunos de los cuales han alcanzado nivel de aplicación industrial en países desarrollados y en vías de desarrollo.

Entre los objetivos de las AOP se encuadra el desarrollo de métodos fisicoquímicos económicos para el tratamiento de efluentes, con la eventual posibilidad de emplear radiación solar y así facilitar la mineralización de los contaminantes a CO₂, agua e iones inorgánicos como Cl⁻, etcétera.⁵

Por ejemplo, la oxidación 2,3-diclorofenol + 6 O₂ → 6CO₂ + H₂O + 2HCl es una reacción termodinámicamente espontánea pero cinéticamente lenta. Este tipo de sistemas por ejemplo es un excelente sustrato para la aplicación de los AOP.

El empleo de métodos alternativos y la aplicación de procedimientos fotoquímicos en general pueden constituir una vía adecuada para la eliminación y/o reducción de estos contaminantes primarios y secundarios a niveles de toxicidad tolerables o transformarlos en productos susceptibles a los tratamientos biológicos convencionales. A diferencia de los tratamientos fisicoquímicos convencionales y/o biológicos, las AOP no crean lodos residuales.

En la presente comunicación se describen algunos aspectos relevantes asociados con las AOP, así como sus ventajas y limitaciones.

ASPECTOS GENERALES RELACIONADOS CON LOS TRATAMIENTOS DE AGUAS

Toda actividad humana genera residuos, sólidos, líquidos y gaseosos. La fracción líquida de los mismos es lo que se denominan *aguas residuales*, la que se puede definir como la combinación de los residuos líquidos procedentes tanto de residencias como de instituciones públicas y establecimientos industriales y comerciales. Sin embargo, existen procesos en los que se generan compuestos y desechos industriales y aún domiciliarios que son refractarios al ataque de microorganismos y en consecuencia no pueden ser destruidos por tratamientos biológicos debido a su toxicidad.

Estas aguas residuales deben ser conducidas, en última instancia, a cuerpos de agua receptores o al mismo terreno, previo tratamiento específico en función de que contaminantes deben ser eliminados con el fin de amortiguar los potenciales impactos ambientales.

Debido a la complejidad que suelen presentar las aguas residuales, no existe un único y general tratamiento previo a su descarga en el ambiente.

⁴ Sievers, M. (2011). "Advanced Oxidation Processes". En: Wilderer, P. (ed.). *Treatise on Water Science*, (pp. 377-408), 4. Oxford: Academic Press, y Oppenländer, T. (2003). *Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. New York: Wiley-VCH.

⁵ Sievers, M., *op. cit.*

El avance científico-tecnológico y de los progresos en la medicina y salud pública, impulsó a fines del siglo XIX y principios del siglo XX, la generación de procesos para el tratamiento sistemático de las aguas residuales. Sin embargo, razones culturales y geográficas, como por ejemplo, la existencia de grandes masas de aguas receptoras y/o extensiones de terrenos donde verter estas aguas, factores económicos, y problemas de educación tanto de la población como de los sectores generadores de grandes volúmenes de aguas residuales, demoró la puesta en marcha de sistemas para su tratamiento. Algo similar se aplica a las emisiones gaseosas, constituyendo este un aspecto de mucha relevancia en virtud de su potencial impacto en los cambios climáticos y sobre la salud.

Si bien nos orientaremos a problemas asociados con el tratamiento de aguas mediante tecnologías alternativas, algunos de los procedimientos a describir se aplican también al tratamiento de emisiones gaseosas.

La aplicación de los procedimientos fotoquímicos ha sido exitosa en la degradación en aguas de compuestos organoclorados, nitroaromáticos, etcétera. En nuestro laboratorio se han estudiado, desde el punto de vista básico, este tipo de procedimientos de base fotoquímica, y como resultado se contribuyó, a través de trabajos de tesis doctorales, a la formación de recursos humanos capacitados en el ámbito de la Universidad Nacional de La Plata que continúan desarrollando sus estudios en este campo.⁶ También se está contribuyendo a la formación de profesionales en el ámbito del MERCOSUR en el campo de la fisicoquímica ambiental.⁷

Por otro lado, se ha colaborado en la planificación e instalación de una planta para el tratamiento de los efluentes líquidos del laboratorio de la Autoridad del Agua de la provincia de Buenos Aires, constituyendo una acción de formación de recursos humanos y de transferencia desde la investigación básica hacia objetivos aplicados concretos.⁸

TRATAMIENTO DE AGUAS CONVENCIONALES Y ALTERNATIVOS

Los tratamientos convencionales de origen químico o biológico no siempre son aplicables, pues existen sustancias refractarias a los mismos, ya sea porque son difíciles de oxidar o porque su toxicidad es de tal magnitud que hace imposible el cultivo de microorganismos para su degradación.

⁶ Lopez, J. (2009). Propiedades químicas, fotoquímicas y ecotoxicológicas del ácido 4-cloro-3,5-dinitrobenzoico en solución acuosa, Tesis, UNLP, y Carlos, L., Fabbri, D., Capparelli, A. L., Bianco Prevot, A., Pramauro E. y García Einschlag, F., (2009). "Effect of simulated solar light on the autocatalytic degradation of nitrobenzene using Fe³⁺ and hydrogen peroxide". En Chemistry, A. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 201.

⁷ Vera, J. (2010). Estudio de las propiedades fisicoquímicas y degradación térmica de compuestos de interés Biológico-Ambiental: Glifosato y sus productos de degradación, Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Asunción, Paraguay.

⁸ Lopez, J., *op. cit.* y Carlos, L., Fabbri, D., Capparelli, A. L., Bianco Prevot, A., Pramauro E. y García Einschlag, F., *op. cit.*

La combinación de procesos físicos, químicos y biológicos definen los tratamientos de tipo primario, secundario y terciario (o avanzado).

El tratamiento primario se apoya en el uso de operaciones físicas –como la sedimentación– para la eliminación de una fracción de sólidos en suspensión y de la materia orgánica del agua residual. El efluente del tratamiento primario suele contener una cantidad considerable de materia orgánica y una demanda biológica de oxígeno alta. El tratamiento primario es previo al secundario (procesos biológicos y químicos) para eliminar la mayor parte de la materia orgánica.

La eliminación de nutrientes presentes es necesaria en muchos casos, pues se pueden crear o acelerar procesos de eutrofización. Los principales nutrientes contenidos en las aguas residuales son nitrógeno y fósforo, y su eliminación puede llevarse a cabo mediante procesos químicos, biológicos o la combinación de ambos.

En el tratamiento terciario (o avanzado) se emplean combinaciones adicionales de procesos y operaciones con el fin de eliminar otros componentes (tradicionalmente nitrógeno o fósforo) cuya reducción con el tratamiento secundario no es significativa. El término tratamiento avanzado admite varias definiciones.

Un proceso avanzado provee un nivel de tratamiento para la eliminación de constituyentes de las aguas residuales que puede ser más eficiente o acompañar en una etapa previa a los convencionales.

Los procesos empleados habitualmente en los tratamientos avanzados son la coagulación química, floculación y sedimentación seguida de filtración y carbón activado. Para la eliminación de iones específicos y para la disminución de sólidos disueltos se emplean métodos menos comunes como el intercambio iónico o la ósmosis inversa.

En la actualidad, la mayoría de las operaciones y procesos empleados en el tratamiento de las aguas residuales son objeto de una intensa y continúa investigación para introducir innovaciones y mejoras en los métodos convencionales, así como desarrollar tratamientos y tecnologías alternativas.

A pesar de que la mayoría de los compuestos orgánicos presentes en el agua residual pueden ser tratados usando métodos convencionales está creciendo el número de compuestos que no son susceptibles de ser eliminados siguiendo dichos procedimientos. El número de compuestos que han sido sintetizados desde principios del siglo xx pasa hoy en día de medio millón y aparecen unos 10.000 compuestos nuevos cada año, y en muchos casos es escasa o nula la información sobre los efectos que tienen a largo plazo sobre el medio ambiente.

Debido a la naturaleza cambiante de las aguas residuales, el estudio del método adecuado para su tratamiento debe ser investigado a nivel básico para llevarlo a escala piloto y su posterior escalado a nivel comercial y/o industrial. Tales estudios son de especial importancia a la hora de proponer y desarrollar nuevos métodos de tratamiento. Además el empleo de cloro, dióxido de cloro, hipoclorito y otras sustancias químicas para desinfectar líquidos puede producir efectos que son perjudiciales para la salud y el medio ambiente.

Una forma eficiente de eliminar compuestos refractarios se basa en la generación de especies muy reactivas y poco selectivas capaces de reaccionar con la materia orgánica, transformarla en compuestos más oxidados o mineralizarla completamente a CO_2 y H_2O , y ácidos inorgánicos. Eventualmente, la extensión de la degradación podría llevarse a niveles tales que, a partir de un efluente muy tóxico, se reduzca su capacidad biocida hasta que sea compatible con los tratamientos biológicos más económicos.

Los métodos alternativos se basan en la generación fotoquímica y/o fotoasistida de agentes oxidantes, normalmente radicales, altamente reactivos y no selectivos. Entre ellos cabe mencionar el papel especial del radical hidroxilo (HO^\bullet), tanto en medios homogéneos como heterogéneos. Estas tecnologías que emplean radiación electromagnética para generar radicales HO^\bullet son más adecuadas para la desinfección en reemplazo de cloro y sus derivados.

FOTOQUÍMICA DE SISTEMAS ACUOSOS

Las aguas residuales son mezclas muy complejas debido a la presencia de materia en suspensión y/o suspensiones coloidales y de materia orgánica e inorgánica. Estas aguas pueden sufrir diferentes tipos de procesos fotoquímicos debido a la presencia de materia orgánica disuelta o micropolutantes.⁹

Diferentes tipos de procesos fotoquímicos primarios (resultantes de la absorción de la luz) pueden tener lugar en el sistema bajo irradiación, a saber, fotodisociación, reagrupamientos intermoleculares, fotoisomerización, fotodimerización, abstracción de átomos de hidrógeno y reacciones fotosensibilizadas principalmente.¹⁰

En aguas naturales, un contaminante puede sufrir una serie de transformaciones fisicoquímicas generando así nuevos contaminantes, tanto por vía térmica como fotoquímica como resultado de la interacción de la radiación solar. La materia orgánica disuelta en aguas experimenta procesos fotoquímicos. Por ejemplo, los ácidos húmicos presentan bandas de absorción en la región visible y como consecuencia de la absorción de la luz, pueden originarse radicales OH^\bullet , electrones solvatados (e_{solv}^-), radicales superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$, hidroperóxido HO_2^\bullet , peróxidos, ROO^\bullet , hidroperóxidos, etcétera, que a través de una serie de reacciones térmicas con otros compuestos presentes en el medio pueden conducir a la generación de otros contaminantes secundarios.¹¹

PROCESOS FOTOQUÍMICOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS

Las tecnologías AOP constituyen un conjunto de procesos que se aplican para la destrucción de contaminantes tradicionales y emergentes presentes en sistemas acuosos y que se pueden implementar para el tratamiento y potabilización de agua para consumo y/o reutilización para otros fines. Estas técnicas han demostrado

⁹ Helz, G. R., Zepp, R. G., Crosby D. G. (eds.) (1994). *Aquatic and surface photochemistry*. Chelsea: Lewis Publishers y David Gara, P. (2009). Extracción, caracterización de sustancias húmicas y su empleo en procesos fotoquímicos de interés ambiental, Tesis, Universidad Nacional de La Plata.

¹⁰ Suppan, P. (1994). *Chemistry and Light*. Cambridge: Thomas Graham House

¹¹ David Gara, P., *op. cit.*

su potencialidad para destruir sustancias organocloradas, nitroaromáticos, pesticidas, herbicidas¹², toxinas generadas por algas, geosmina, etcétera, resistentes a los tratamientos convencionales.

Las tecnologías AOP involucran en general la generación de poderosos, pero relativamente no selectivos oxidantes (HO^\bullet , átomos de oxígeno $\text{O} (^1\text{D})$). Después del átomo de flúor, el radical HO^\bullet es el oxidante más poderoso, siendo capaz de oxidar a la mayoría de los compuestos orgánicos.

La luz es un reactivo esencial para los procesos fotoquímicos. La fotoquímica estudia las transformaciones que experimentan las sustancias cuando absorben radiación electromagnética de la frecuencia adecuada para que aquellas se exciten a estados electrónicos de mayor energía.¹³

La fotodegradación de contaminantes presenta mecanismos complejos, donde se forman intermediarios de distinta naturaleza, y cuya caracterización e identificación, así como la evaluación de su potencial toxicidad, son importantes para el empleo de las metodologías AOP a sistemas reales. *En general, nuestra propia experiencia nos muestra que no basta con la eliminación del sustrato para asegurar la potencialidad de estas técnicas.*¹⁴ La desaparición del contaminante primario puede conducir a especies que pueden ser potencialmente más tóxicas que la que se desea eliminar¹⁵ o generar aguas con una carga orgánica importante debido a la formación de moléculas de menor peso molecular.¹⁶ Por este motivo, las técnicas analíticas convencionales (cromatográfica, espectroscópica, TOC, etcétera) son herramientas para estudiar la evolución temporal del contenido orgánico.

Varias de las AOP recurren al uso de la radiación luminosa UV-vis en condiciones homogéneas.¹⁷ Las mismas se reconocen en la literatura bajo los acrónimos UV/ H_2O_2 , UV/ TiO_2 , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ o Fe(III) (reacción Fenton estimulada), VUV que se basa en la fotólisis directa de agua, entre otros para destruir contaminantes orgánicos e inorgánicos. Otro grupo de reacciones ocurre en condiciones heterogéneas en presencia de semiconductores, entre los cuales el dióxido de titanio TiO_2 es uno de los más estudiados y empleado, particularmente por la posibilidad de doparlo específicamente para incrementar la posibilidad de emplear luz solar.

¹² Oppenländer, T. *op. cit.* y Fabbri, D., Villata, L., Bianco Prevot, A., Capparelli, A. L. y Pramauro, E. (2006). "Photocatalytic degradation of DNOC in aqueous TiO_2 dispersions. Investigation of the initial reaction steps". En Chemistry, A. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, (pp. 157-164), 180 (1-2).

¹³ Turro, N., Ramamurthy, V. y Scaiano, J. C. (2009). *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*. Estados Unidos: University Science Books.

¹⁴ García Einschlag, F., (2003). Fotodegradación de compuestos nitroaromáticos mediante la técnica UV/ H_2O_2 , Tesis, Universidad Nacional de La Plata y López, J., *op. cit.*

¹⁵ Lopez, J., *op. cit.*

¹⁶ García Einschlag, F., *op. cit.*

¹⁷ Legrini, O., Oliveros, E. y Braun, A. M. (1993). "Photochemical Processes of Water Treatment". En *Chemical Review*, 93, 671.

Estos métodos pueden conducir a la degradación de los contaminantes orgánicos por dos tipos generales de procesos:

- (I) por excitación del sustrato y su descomposición subsiguiente (fotólisis),
- (II) por generación fotoquímica de especies muy oxidantes capaces de atacar al sustrato.

El radical HO• juega un papel relevante pues reacciona con una amplia variedad de compuestos orgánicos con una constante de velocidad específica del orden de $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a través de la abstracción de hidrógeno o por adición al compuesto de este radical. Además, durante la degradación pueden generarse otros radicales cuya reactividad varía según su naturaleza y que pueden participar en el proceso. Un aspecto importante asociado con este tipo de tecnologías es que si no se controlan las condiciones experimentales, pueden generarse otros compuestos cuya toxicidad es comparable o mayor que la del de partida. Sin embargo, comparado con otro tipo de procedimientos, donde un compuesto puede ser concentrado en un compartimiento y potencialmente transferido a otro, los AOP son eficientes para alcanzar condiciones de mineralización, o en su defecto, modificar las condiciones de toxicidad del medio para su posterior tratamiento por métodos convencionales (por ejemplo, bioremediación).

La radiación electromagnética se extiende en un amplio espectro de longitudes de onda. En función de la energía asociada, la radiación de interés se puede ordenar de la siguiente manera en orden creciente de energía.

Tecnología VUV (Ultravioleta del vacío)

La radiación VUV corresponde a la franja del espectro de longitudes de onda (λ) menores a 200 nm ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$). Aunque presente en la radiación emitida por el sol, no alcanza la superficie de la tierra. Un mol de fotones de esta frecuencia aporta una energía suficiente para la ruptura de enlaces en la molécula de agua a través de la reacción $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H}\cdot + \text{HO}\cdot$, incluyendo átomos de oxígeno, O•, electrones solvatados, e_{solv} , etcétera. La fotólisis, sin el agregado de aditivos especiales, se realiza empleando lámparas de excímeros de xenón (Xe) que emite a 172 nm. En estas condiciones, hay procesos de oxidación como de reducción *in situ*, que favorecen la mineralización de compuestos orgánicos, y de contaminantes inorgánicos de alto nivel de toxicidad como cianuros. La radiación VUV generada artificialmente no es penetrante y es absorbida por una capa muy delgada de la solución a tratar (aproximadamente 0,1 mm).

Tecnologías basadas en la radiación ultravioleta (UV)

La radiación UV es capaz de inducir transformaciones fotoquímicas y procesos fotoinducidos,¹⁸ y corresponde a la fracción del espectro comprendido entre 200 y 380 nm. Esta radiación se clasifica en *UV-C* (200-280 nm), *UV-B* (280-320 nm) y *UV-A* (320-380 nm). La luz *UV-C* no alcanza la superficie de la tierra al igual que la fracción *UV-B* debido al papel que juega el ozono atmosférico.¹⁹ La luz *UV-A* por su parte alcanza la superficie terrestre. Una molécula que absorbe energía en la región UV del espectro experimenta cambios en su estado electrónico y simultáneamente en sus energías vibracionales y rotacionales.²⁰

Una molécula excitada electrónicamente puede descomponerse para dar nuevas especies (fotoquímica), experimentar distintos procesos fotofísicos tales como desactivación sin emisión de radiación, decaer por emisión de radiación sin cambio en la multiplicidad electrónica (emisión de fluorescencia que involucra transiciones entre estados singuletes) o puede experimentar cambio en su multiplicidad electrónica mediante cruce entre sistemas (por ejemplo de un estado singlete excitado a un estado triplete), o decaer desde un estado triplete excitado a uno singlete como ocurre, o viceversa con emisión de radiación. La emisión entre estados de distinta multiplicidad es característica de la fosforescencia, como por ejemplo la que se observa cuando el oxígeno decae desde su estado singlete excitado a su estado triplete de menor energía. En general, la energía de la radiación absorbida es mayor que la emitida por fluorescencia y esta mayor que la de fosforescencia. El O₂ en estado singlete se puede formar en las regiones UV-B o UV-A por procesos de transferencia de energía desde una molécula orgánica excitada al oxígeno en su estado fundamental (triplete) y la emisión fosforescente (ν_F) O₂(singlete) → O₂(triplete) + hν_F.

Los componentes *UV-C* y *UV-B* son capaces de provocar daños celulares y mutagénesis, pues son absorbidos por los componentes esenciales de la célula (ADN, proteínas, etcétera).

La radiación *UV-C* se utiliza en procesos de desinfección de aguas, empleando lámparas de mercurio (Hg), que presenta una emisión importante a 254 nm. La radiación *UV-B*, cuando incide en la piel puede inducir cáncer por daño directo sobre el DNA, y es motivo de preocupación en los períodos donde, como consecuencia del aumento en el agujero de ozono, esta radiación alcanza la superficie de la tierra con mayor intensidad. Por su parte, la radiación *UV-A*, cuando es absorbida por moléculas orgánicas naturales o sintéticas, puede también generar especies reactivas de oxígeno (OH•, O₂•, HO₂•, oxígeno singlete, etcétera) e interactuar con las bases componentes del DNA, a través de procesos fotoinducidos.²¹

¹⁸ Suppan, P., *op. cit.* y Turro, N., Ramamurthy, V. y Scaiano, J. C., *op. cit.*

¹⁹ Finlayson-Pitts, B. y Pitts, J. (2000). *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*. Londres: Academic Press.

²⁰ Suppan, P., *op. cit.* y Turro, N., Ramamurthy, V. y Scaiano, J. C., *op. cit.*

²¹ Petroselli, G., Dántola, M. L., Cabrerizo, F. M., Capparelli, A. L., Lorente, C., Oliveros, E. y Thomas, A. H. (2008). "Oxidation of 2'-deoxyguanosine-5'-monophosphate photoinduced by pterin: Type I versus Type II mechanism". *En Journal of the American Chemical Society*, 130, 3001-3011.

A continuación se resumen los distintos tipos de procedimientos enunciados previamente que recurren al empleo de radiación de la región UV.

Proceso UV/H₂O₂

La fotólisis del peróxido de hidrógeno (H₂O₂) a 254 nm conduce a la formación de radicales HO•. La fotólisis de esta sustancia es relativamente independiente del pH en el intervalo 2-10, pero es fuertemente afectada por la alcalinidad del medio a pH mayores. Algunas de las ventajas de este procedimiento son la fácil accesibilidad comercial del H₂O₂, su aceptable estabilidad térmica, su solubilidad en agua en todas proporciones, una muy buena eficiencia en la producción de radicales HO•, la formación de radicales hidroperóxidos y peróxidos que se degradan térmicamente, una mínima inversión de capital y diseños experimentales sencillos a escala piloto. Algunas de sus desventajas radican en que se debe trabajar a longitudes de onda menores que 300 nm pues el H₂O₂ aún a 254 nm presenta una baja absorbancia, y el contaminante, en general, actúa como filtro interno, inconvenientes a los que deben sumarse la presencia de radicales carbonato y bicarbonato que actúan eficientemente en la desaparición de radicales HO•. Existe una relación sencilla entre la eficiencia del proceso en términos de constantes de velocidades de las etapas de iniciación de la degradación y las absorptividades molares del H₂O₂ y la del reactivo a degradar.²²

Procesos UV/Ozono (O₃) y UV/H₂O₂/O₃

En el proceso UV/O₃ genera H₂O₂ y radicales HO• que produce todas las reacciones asociadas a este radical ya mencionadas. Por su parte, en la *técnica UV/H₂O₂/O₃* generar radicales HO• presenta un costo mayor en términos del consumo de energía. El relativo éxito de los tratamientos de agua basados en ozono se basa en su capacidad oxidante y desinfectante, aún a bajas concentraciones. Esta capacidad se ve reforzada cuando se emplea radiación UV o se le combina con radiación UV y H₂O₂. Por otro lado, el ozono se le puede transformar en O₂ disminuyendo su impacto ambiental, y no es necesario almacenarlo pues se le puede generar *in situ*.

Procesos Fenton y foto-Fenton

En estos procesos se combina H₂O₂ en medio ácido con sales de Fe⁺² para la oxidación de los sustratos. La descomposición del H₂O₂ utilizando el ión ferroso (Fe (II)) o el ión férrico (Fe(III)) bajo condiciones ácidas produce radicales HO•. En el proceso foto-Fenton la velocidad de descomposición de la materia orgánica utilizando Fe(II)/H₂O₂ y Fe (III)/H₂O₂ aumenta considerablemente por irradiación con UV cercano o aún con luz

²² García Einschlag, F., *op. cit.*, Lopez, J., *op. cit.* y García Einschlag, F., López, J., Luciano, C., Oliveros, E., Braun, A. M. y Capparelli, A. L., *op. cit.*

visible.²³ Es interesante señalar que el reactivo de Fenton se conoce desde hace más de un siglo, pero se lo ha empleado en el tratamiento de efluentes en los últimos cuarenta años. Este reactivo presenta una amplia gama de aplicaciones para el tratamiento de aguas de desecho industriales y en escala piloto, pues se le ha aplicado eficientemente en aguas residuales que contienen hidrocarburos policíclicos aromáticos y clorados, clorofenoles, cloroanilinas y nitrofenoles, pesticidas y herbicidas, colorantes, fármacos, etcétera. Una ventaja interesante es la posibilidad de emplear aguas residuales conteniendo una alta carga de materia orgánica. Por su lado, la técnica foto-Fenton provee cinéticas de degradación mayores y grados de mineralización más altos que la reacción térmica, haciéndola más eficiente en la remoción de contaminantes. Un mejoramiento de esta técnica es el sistema UV-Vis/ferrioxalato/H₂O₂, que ha mostrado ser más eficiente que la técnica foto-Fenton tradicional.²⁴

Comparados con otras técnicas AOP, los procesos Fenton y foto-Fenton presentan ventajas adicionales, pues en general el equipamiento para su empleo es bastante simple y no existen limitaciones por transferencia de masa al tratarse de un sistema homogéneo. Además, si se emplea radiación solar en el proceso foto-Fenton los costos disminuyen considerablemente proporcionando otra ventaja más de estos sistemas.

Tecnologías basadas en la radiación visible (380-800 nm) e infrarroja

El ojo humano es sensible a esta franja visible del espectro electromagnético. Al absorber energía en el visible, las moléculas experimentan cambios en sus estados electrónicos. Las moléculas excitadas pueden descomponerse (por ejemplo la molécula de yodo), o bien emitir radiación por fluorescencia, por fosforescencia o experimentar procesos de transferencia de energía generando procesos fotosensibilizados.²⁵ La energía que no aparece asociada a ninguno de estos procesos y que fuera absorbida, se disipa bajo la forma de calor en su entorno.

Los *procesos fotosensibilizados* constituyen una categoría de procesos en los que la radiación interactúa con sustancias que se excitan electrónicamente y al interactuar con otras especies pueden generar especies reactivas de oxígeno como oxígeno singlete. Se pueden plantear dos tipos generales de procesos fotosensibilizados, aquellos en los que se emplean colorantes por un lado y semiconductores como el dióxido de titanio (TiO₂) por el otro.²⁶

En un proceso AOP sensibilizado por colorantes, la luz visible es absorbida por un colorante que actúa como *sensibilizador*. El colorante excitado transfiere algo de su exceso de energía a otras moléculas presen-

²³ Carlos, L. (2008). Estudio de la eficiencia de degradación de contaminantes empleando tecnologías de oxidación avanzada: Procesos Fenton y foto-Fenton. Tesis, Universidad Nacional de La Plata y Pignatello, J., Oliveros, E. y MacKay A. (2006). "Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry". *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 1-84.

²⁴ EPA Handbook (1998). Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA/625/R-98/004, Washington, EE.UU.

²⁵ Legrini, O., Oliveros, E. y Braun, A. M., *op. cit.* y David Gara, P., *op. cit.*

²⁶ EPA Handbook, *op. cit.*

tes produciendo una reacción química. Cuando el oxígeno disuelto del medio acepta energía de la molécula excitada de colorante (por ejemplo, azul de metileno o rosa de bengala) el oxígeno es convertido en oxígeno singlete un oxidante muy poderoso.

En los métodos basados en el empleo *semiconductores como fotocatalizadores*, la absorción de radiación promueve electrones a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. En estos procesos la formación de radicales HO• es maximizada por la adición de oxidantes como H₂O₂ u O₃.

Uno de los fotocatalizadores más estudiados es el TiO₂. Este material absorbe luz de λ menores a 380 nm. En este proceso, se genera un par electrón (e⁻)/hueco (h⁺) según la reacción, $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$. Este par e⁻/h⁺ puede recombinarse rápidamente o eventualmente, si en la interfase del semiconductor existen iones OH⁻, moléculas de agua adsorbidas, etcétera, formar el radical HO• adsorbido sobre la superficie del fotocatalizador, según la reacción $h^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}^*(\text{ads})$.

Los electrones e⁻ se consumen por la presencia de O₂, generando el anión superóxido. Todas estas especies participan de las reacciones de oxidación de contaminantes. Respecto de los casos anteriores, lo que ha variado es el mecanismo de generación de estos radicales. La ventaja de este tipo de procedimiento radica en que un gran número de sustancias pueden ser mineralizadas completamente,²⁷ con una fuerte influencia del área superficial, el costo del fotocatalizador es relativamente bajo, es potencialmente aplicable en regiones UV propias del espectro solar, y existe la posibilidad de dopar el material o de construir matrices sólidas conteniendo dióxido de titanio. La mayor desventaja es su bajo rendimiento cuántico y que en sistemas donde el fotocatalizador está en suspensión, una fracción importante de la radiación es dispersada. Por este motivo, la investigación está orientada a desarrollar fotocatalizadores fijos sobre distintos tipos de soportes. En estos procesos el papel del oxígeno es fundamental para que la mineralización sea efectiva.

La radiación infrarroja cercana e infrarroja corresponde a la franja entre aproximadamente 900 nm hasta unos 2000 nm. En la región IR, las moléculas que absorben energía, modifican su energía vibracional y simultáneamente rotacional, sin cambio en la estructura electrónica. Sin embargo, moléculas presentes en la atmósfera como el N₂ y O₂ no son capaces de absorber energías de esta región.

Tratamientos de aguas con este tipo de radiación junto con la UV han sido discutidos en la literatura especializada.²⁸

Tecnologías económicas para regiones rurales y aisladas basadas en el empleo de la radiación UV-vis e IR

Las tecnologías que combinan la radiación UV-A e IR y la fotocatálisis para aprovechar la radiación solar son adecuadas para procesos de desinfección y destrucción de contaminantes presentes en aguas en regiones rurales aisladas que carecen de infraestructura sanitaria y/o de tratamientos municipales. Estas tecnologías

²⁷ EPA Handbook, *op. cit.*, Legrini, O., Oliveros, E. y Braun, A. M., *op. cit.* y Oppenländer, T., *op. cit.*

²⁸ Hussain, S. T., Siddiq, A. (2011). "Iron and chromium doped titanium dioxide nanotubes for the degradation of environmental and industrial pollutants". *International Journal of Environmental Science and Technology*, 8, 351-362.

son sencillas, pueden aplicarse sobre agua en botellas de plástico y que resultan económicamente sustentables para poblaciones que se encuentran por debajo de la línea de pobreza. No se requieren grandes instalaciones y permiten tratar aguas contaminadas con virus y bacterias nocivas para la salud. Estos tratamientos son más eficientes para la desinfección que el tratamiento por cocción o por calentamiento a ebullición que no eliminan los organismos termoestables y tampoco contaminantes inorgánicos y orgánicos. Para este fin, la desinfección solar, conocida bajo la sigla SODIS (*Solar Disinfection*), la remoción de especies metálicas como el arsénico trivalente (As^{+3}) por oxidación solar (SORAS) y el aprovechamiento de la radiación solar e IR en procesos fotocatalíticos son las tecnologías de bajo costo que se han aplicado con éxito en distintos lugares del planeta y en nuestro país en particular.

En el procedimiento SODIS, el agua a desinfectar se expone a la radiación solar en botellas de plástico transparente –politereftalato de etileno–. La desinfección resulta de la acción de la radiación UV-vis que promueve la inactivación de virus y bacterias patógenas e IR que calienta el agua hasta 55 °C.

La fotocatalisis heterogénea empleando TiO_2 , se emplea también con esta finalidad al combinar la acción de la luz UV-A e IR. El TiO_2 debe estar inmovilizado, lo que logra mediante impregnación de las botellas de plástico o perlas de vidrio o cerámicas con el semiconductor. La ventaja de este procedimiento es que conduce a la desinfección (por ejemplo, eliminación de coliformes fecales) y degradación de contaminantes. Sin embargo, se debe evaluar en cada caso los niveles de degradación de los contaminantes presentes, la variabilidad en la intensidad de la radiación solar, etcétera.²⁹ Con la aplicación de la tecnología SORAS, se aprovecha la radiación solar en presencia de sales de Fe(III) –como el citrato férrico, presente en el jugo de limón– y oxígeno para oxidar el arsénico de su forma tóxica As(III) a As(V), de menor toxicidad. El Fe^{+3} se reduce a Fe^{+2} y precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_2$, facilitando la eliminación del As(V) por adsorción. Los sólidos se separan por decantación y filtración después de su exposición a la radiación solar. Estas tecnologías han sido aplicadas exitosamente en distintas regiones del país por investigadores de la CNEA y de la UNSAM activos en este campo.³⁰

Tecnologías basadas en la radiación de microondas

Esta radiación se extiende, en unidades de frecuencia, entre $3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ a $3 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Su absorción produce cambios en los estados rotacionales de las moléculas, que excitadas pueden disiparla a su entorno bajo la forma de calor. Justamente, el efecto de calentamiento es la base para su aplicación a distintos tipos de procesos. En los últimos diez años, se incrementó el interés por el desarrollo de equipos que pueden aplicarse, entre otros, a procesos de síntesis compatibles con el medio ambiente, en aplicaciones médicas, en el tratamiento de aguas contaminadas. En este caso, se ha aplicado a procesos de extracción, de remediación de suelos y residuos

²⁹ Litter, M. I. (ed.) (2006). Proyecto OEA/AE141: “Investigación, desarrollo, validación y aplicación de tecnologías solares para la potabilización de agua en zonas rurales aisladas de América Latina y el Caribe” en <www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/agua-pura>.

³⁰ Litter, M. I., *op. cit.*

radiactivos, pirolisis, tratamiento de aguas de desecho domiciliario, etcétera. Las microondas pueden aplicarse en el tratamiento de aguas en forma directa, en presencia de aditivos como el H_2O_2 , el persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$), o acopados a procesos Fenton, UV-vis/ TiO_2 . El empleo de las microondas aplicadas a la degradación de contaminantes permite una reducción del tiempo de reacción, incremento en la eficiencia del proceso, reducción en las dimensiones de los reactores que se emplean, entre otras.³¹

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Los procedimientos AOP pueden aplicarse a un amplio espectro de situaciones, que incluyen aguas subterráneas y superficiales contaminadas, efluentes provenientes de industrias farmacéuticas, de alimentos, de hospitales, de la actividad pesquera, desechos biológicos, aguas de desecho domiciliarias, aguas de bebida, matrices acuosas provenientes de procedimientos de extracción sobre suelos contaminados, previa extracción de los contaminantes a degradar, etcétera, así también como al tratamiento de aire y de efluentes gaseosos. Además, en los últimos años se ha incrementado la investigación de procesos de desinfección basados en el diseño de reactores fotoquímicos.³² El conocimiento básico de los procesos fotoquímicos para la degradación de contaminantes así como el desarrollo de reactores fotoquímicos versátiles ha sido esencial para que las AOP adquirieran la relevancia que poseen.³³

El potencial inherente a las tecnologías AOP ha conducido a generar emprendimientos privados y estatales en distintos países. Entre los más conocidos está la *Plataforma Solar de Almería* (PSA) de alcance internacional instalado en Almería, España, una de cuyas actividades está dirigida a procesos para eliminación de tóxicos, desinfección y desalinización de aguas apoyados en el aprovechamiento de la energía solar.³⁴

En el ámbito de influencia de la UNLP, hemos contribuido a instalar una planta multipropósito para el tratamiento AOP de aguas de desecho basado en el empleo de las AOP, y en particular Fenton y foto-Fenton. Esta planta está instalada en el laboratorio de la *Autoridad del Agua de la Provincia de Buenos Aires* y es el primero de su naturaleza que se ha elaborado en la Provincia de Buenos Aires, resultado de la colaboración con especialistas en el tratamiento de efluentes industriales de la institución para el diseño y diagramación de esta planta.

³¹Neelancherry, R. y Jih-Gaw, L. (2011). "Current status of microwave application in wastewater treatment-A review". En *Chemical Engineering Journal* (pp. 797-813), 166 y Cravotto, G., Di Carlo, S. Tumiatti, V., Roggero, C. y Bremner, H. D. (2005). "Degradation of Persistent Organic Pollutants by Fenton's Reagent Facilitated By Microwave or High-intensity Ultrasound". En *Environmental Technology*, (pp. 721-724) 26.

³² [31] Braun, A. M, Maurette, M.T y Oliveros E. (1991). *Photochemical Technology*. Nueva York: John Wiley & Sons y Zalazar, C. S., Labas, M. D., Brandi, R. J., Martín C. A. y Cassano A. E. (2004). "Reactor scale-up in AOPs: From Laboratory to Commercial Scale". En *Water Science & Technology*, (pp. 13-18), 49(4).

³³ Zalazar, C. S., Labas, M. D., Brandi, R. J., Martín C. A. y Cassano A. E., *op. cit.*

³⁴ <www.psa.es>.

Finalmente, nuestra experiencia muestra que no existe un método universalmente eficiente que permita la mineralización total y no selectiva de los contaminantes a eliminar. La aplicabilidad de estos procesos a escala piloto o adecuada para el tratamiento de volúmenes apreciables de aguas requiere del desarrollo del diseño y construcción de fuentes de iluminación y de fotoreactores más adecuados, así el desarrollo de nuevos fotocatalizadores o sistemas de oxido-reducción más eficientes. La investigación básica es imprescindible para alcanzar estos objetivos.